

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-216346

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月8日

H 01 L 21/302

F-8223-5F

H-8223-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 有機物のエッチング方法

⑯ 特 願 昭62-49322

⑰ 出 願 昭62(1987)3月4日

⑱ 発 明 者 工 藤 均 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 田 原 章 博 大阪府大阪市此花区島屋5丁目1番109号 住友金属工業株式会社製錬所内

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地

㉑ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

## 明 細 書

## 1、発明の名称

有機物のエッチング方法

## 2、特許請求の範囲

- (1) 電子サイクロトロン共鳴プラズマ中に、酸素に加えて、窒素、アンモニア、二酸化窒素あるいは水の少くとも1つを添加したガスを導入し、前記ガスを前記プラズマ中で分解して有機物を除去することを特徴とする有機物のエッチング方法。

- (2) 有機物が半導体基板上のレジストであることとを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の有機物のエッチング方法。

## 3、発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、半導体素子等の製造に用いられるレジスト等の有機物のエッチングあるいは灰化方法に関するもので、とりわけ、損傷の少ない高速のエッチング、灰化方法に関するものである。

## 従来の技術

半導体素子の高速化・高性能化に伴い微細化がはかられている。微細加工とりわけエッチングでは、プラズマを利用した方法が用いられている。

RIE(Reactive Ion Etching)は、最も一般に用いられるエッチング方法であるが、近年RIEによるダメージ(損傷)の問題が提起されている。すなわち、プラズマ中からシースにより引き出されたイオンが大きなエネルギーを持つため半導体基板に中性トラップ、結晶欠陥などを誘起する現象である。この事はエッチングに限らず、エッチングのマスクとなったレジストの除去(灰化、アッシング)時にも同様に起こる問題であるが、エッチングに比べてこれまで大きな進展がなかった。

しかしここ1~2年、灰化方法およびその装置について多くの発表がなされている。例えば、

マイクロ波アッシングシステム MAS-800

キャノン販売(株)

フォトレジストストリッパー モデル101

MATRIX(USA)

ダメージフリーアッシング装置 TCA-2300

東京応化工業(株)

レジストストリッパー After Glo DPR.

MTI (USA)

これらの装置はいずれも低ダメージ、ハイスループット(高処理能力)をねらった枚葉式のアッシング(灰化・除去・ストリッパー)である。

枚葉式にする事によって、上述の装置では半導体基板一枚一枚に最適な条件を設定できるという利点があるが、一方、スループット(処理能力)はどうしても低下してしまう。従って高速化(灰化速度の向上)をはかる事によってスループットの向上をねらっているものである。高速化のためには2つの方法が提案されている。

- ①  $OF_4$ 、 $SF_4$ 等のガスを添加する事によりフッ素と炭素の反応を利用して、除去速度を向上させる。
- ②  $N_2O$ 、 $H_2$ 等のガスを添加して酸化だけでなく部分的に還元雰囲気を形成し、蒸気圧の高い還元生成物を生成させる事により除去

いため、ほとんどはラジカルによる灰化機構が主である。従って、半導体基板へのりんイオン注入のマスクに用いたレジストなどのように、表面に変質層が形成された場合には、極端に灰化速度が低下してしまうかあるいはまったく灰化する事ができない。また通常のレジストにおいても、加熱( $200 \sim 250^\circ C$ )しないと灰化速度を大きくする事はできない。加熱は、 $100^\circ C$ 程度であれば、あまり問題がないが、 $200^\circ C$ 以上になれば  $Na^+$ 、 $Ka^+$ 等の不要な金属イオンがシリコン等の半導体基板中に拡散しやすくなり好ましくない。

ところで、ECR (Electron Cyclotron Resonance) という現象が知られており、この方法を使えば、プラズマの密度を  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  程度に高める事ができる。また発散磁場によりプラズマが引き出されるので  $10 \sim 50.0V$  程度のイオンを効率的に利用する事ができる。本発明はこの方法は有効に用いることに着目し、あらゆる状態のレジストに対して高速かつ確実に灰化、エ

速度を向上させる。

発明が解決しようとする問題点

先に説明した二つの方法のうちフッ素を添加する①の方法は、半導体基板下地の一部である  $Si$ 、 $SiO_2$ のエッチレートも増加するため好ましくない。

また、 $N_2O$ 、 $H_2$ 等の還元性のガスを添加する②の方法も、 $N_2O$ 、 $H_2$ といった危険なガスを用いるため、ガスの取扱いが容易ではなく、水素の場合には爆発防止のために3~4%の添加量以下にしなければならないなど制約が大きい。

また、上述した従来の装置では通常は高周波あるいはマイクロ波をプラズマ生成のエネルギー源として用いているが、この場合プラズマの密度はあまり高くなく( $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 程度)、プラズマ中のラジカルおよびイオンの量を多くしないと灰化速度が大きくなりえないので、ガス圧力を高くして全体のラジカルあるいはイオンの量を増大させている。しかしこのような高い圧力では、イオンはほとんどエネルギーを持たずまた寿命も短

く、エッチングを可能とするものである。

問題点を解決するための手段

本発明は、ECR (電子サイクロトロン共鳴) プラズマを発生させ、有機物をエッチングあるいは灰化するに際し、酸素に加えて、窒素、アンモニア、二酸化窒素あるいは水の少なくともいずれかを添加したガスを、前記プラズマ中で分解してレジスト等の有機物を除去する方法である。

作用

ECRプラズマ中では、通常は分解しにくい  $N_2$  (窒素)でも高率で分解され、 $N$ ラジカルを生成しているの、周辺の  $O$ ラジカルとの共存により実効的に  $N_2O$  を添加したのと同じ効果が得られた。 $N_2O$ の効果は、還元剤としての作用が考えられるが、ECRプラズマ中では  $N$ ラジカルが高率で生成するので、ラジカルの生成されやすい  $N_2O$ 、 $NO$ 等が生成しているものと推測される。なお、窒素の他にも  $NH_3$ 、 $NO_2$ 、 $H_2O$ といったガスを導入しても類似の効果がある。

本発明の方法ではりんイオン注入をしたレジス

トに対しても十分のエッチレートを有している。  
また灰化時の加熱の必要はない。

このようにECRプラズマを利用すれば、 $N_2O$ 、 $H_2$  といった取扱いに注意を要するガスを使う必要はなく、 $N_2$ 、 $NO_2$ 、 $NH_3$ 、あるいは  $H_2O$  を添加する事でNラジカル、Hラジカルが発生し、 $N_2O$ 、 $H_2$  を添加したのと同等の効果を得る事ができ、あらゆる状態のレジストを高速度で灰化、エッチングする事ができる。

#### 実施例

第1図は、本発明に用いるECRプラズマ装置の概略を示したものである。この装置は大きく分けて二つの部分、反応室1とプラズマ室2より構成されている。プラズマ室2は、マイクロ波3とマグネットコイル4とによりプラズマ5を発生させるための室である。ガス6はプラズマ室2の上部あるいは反応室1の上部から導入される。7はコイルの冷却水である。反応室1の中にはウェハ（半導体基板）8が置かれ、排気ポンプ9につながっている。

素のみでは、 $0.8 \sim 1.2 \mu m/min$  程度の灰化速度であったが、例1～例4はこの速度の1.5～2倍が達成される。

本発明において、酸素にたとえば窒素を混入させる場合の灰化速度の向上の機構については次のように説明する事ができる。第2～4図は、プラズマ中で生成している物質とその反応について説明した図である。第2図は通常のプラズマ中に  $N_2O$  を導入した場合であり、第3図は通常のプラズマに  $N_2$  を、また第4図はECRプラズマに  $N_2$  を導入した場合である。ここで、プラズマの比率を通常では  $10^{-6}$ 、ECRでは  $10^{-3}$ 、 $N_2$  から発生したラジカルおよびイオンと  $O_2$  から発生したラジカルおよびイオンから  $N_2O$  に起因するラジカルあるいはイオンが生成する確率を  $10^{-2}$  と仮定し、混入する  $N_2O$  あるいは  $N_2$  は、 $O_2$  の1/6と固定している。

第2図の  $N_2O$  の場合では、 $N_2O$  分子でも反応性が高い。第3図の  $N_2$  の場合は反応性が低いので、そのままの状態ではほとんど灰化速度の向

用いるガスは、例えば次の様である。

#### (例1)

$$\begin{pmatrix} O_2 & 10 \sim 50 \text{ CCM} \\ N_2 & 1 \sim 10 \text{ CCM} \end{pmatrix}$$

#### (例2)

$$\begin{pmatrix} O_2 & 10 \sim 50 \text{ CCM} \\ NH_3 & 1 \sim 10 \text{ CCM} \end{pmatrix}$$

#### (例3)

$$\begin{pmatrix} O_2 & 10 \sim 50 \text{ CCM} \\ NO_2 & 1 \sim 10 \text{ CCM} \end{pmatrix}$$

#### (例4)

$$\begin{pmatrix} O_2 & 10 \sim 50 \text{ CCM} \\ H_2O(\text{気体}) & 1 \sim 10 \text{ CCM} \end{pmatrix}$$
 (この酸素は  $CO$  のキャリアガスとしても用いる)

使用圧力は、 $0.1 \sim 3 \text{ m Torr}$  程度、プラズマ室とウェハ8の距離は、 $50 \text{ mm} \sim 150 \text{ mm}$  の範囲である。例1～例4を用いてウェハ8上のホトレジストを灰化したとき、 $O_2$  のみの場合に比べ1.5～2倍の灰化速度が得られた。すなわち、酸

上に寄与しない。また  $N_2$  から発生するラジカルおよびイオンは、密度が低く効果が低い。しかし第4図のECRプラズマの場合は、 $N_2$  から発生するラジカルおよびイオンの密度が高く、 $O_2$  に起因するラジカルおよびイオンと反応して、NおよびOを含んだラジカルあるいはイオンが比較的高密度で生成するので、実質的に  $N_2O$  を添加した場合と同等の結果が得られる。

以下、図面を用いてりんイオン注入後のレジスト除去の手順について説明する。

第5図(a)では半導体基板21上にレジスト22がパターン出しされており、レジスト22をマスクとしてP(りん)がイオン注入された状態が示されている。開口部にはP注入層23が形成され、レジスト22の表面にはP注入レジストの領域24ができています。第5図(b)では、本発明の方法によりP注入レジスト領域24を効果的に除去したあとの状態が示されている。このときの条件は、たとえば酸素20 CCM、アンモニア3 CCM、圧力  $0.1 \text{ m Torr} \sim 2 \text{ m Torr}$  である。第5図

(d)では残りのレジスト22を高速で除去した後の状態が示されている。このときの条件は、たとえば酸素20CCM、窒素3CCM、圧力0.1mTorr～2mTorrである。このように、本発明では容易かつ確実にレジストの除去が可能となる。なお、P注入レジスト領域24と残りのレジスト22の除去で条件を変えているのは、質の異なるレジスト間で熱膨張率の違いによりはがれが生じる事のないようにしているためである。

なお、本発明はレジストの灰化について説明したが、近年の微細化に伴い、フォトリソグラフィ分野では、二層レジスト、三層レジスト法と呼ばれる手法が用いられており、下層のレジストを垂直に加工する必要がある。本発明は、灰化に限らず、デスカムやこのような方向性を必要とするレジストのエッチングにも適用可能である。ECR装置は、イオンの方向性のバラツキが少なく、微細加工が可能であり、エッチレートとしても十分な値である。

発明の効果

第1図は本発明に用いるECRプラズマ装置の概略図、第2図～第4図はエッチング機構を説明する図、第5図(a)～(d)は本発明を用いた方法の一例を示す工程断面図である。

1……反応室、2……プラズマ室、3……マイクロ波、4……マグネットコイル、5……プラズマ、6……ガス、7……冷却水、8……ウェハ、9……排気ポンプ

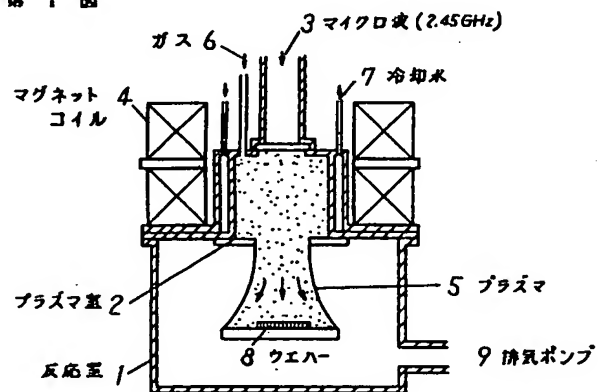
代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

以上説明したように本発明では、ECRプラズマ装置をレジストのエッチング、アッシングに用いる事により、従来の装置で用いていた $N_2O$ 、 $H_2$ といった危険で取扱いに注意を要するガスのかわりに、 $N_2$ 、 $NO_2$ 、 $NH_3$ 、 $H_2O$ といった比較的取扱いの容易で安全なガスを用いる事ができる。エッチングあるいはアッシングレートは、従来並かそれ以上の値が得られており(2.0～2.4  $\mu m/min$ )、十分に実用的である。またまったく加熱する必要はないので金属イオンによる汚染の心配も少ない。

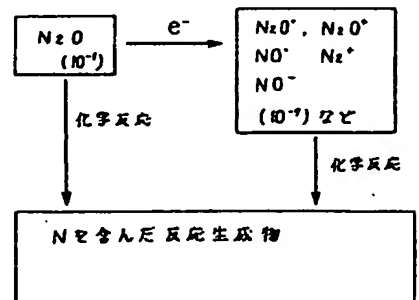
尚 $NH_3$ については、従来公知で説明した灰化装置においても、いくぶんかの灰化速度の向上が認められる事があるが、これは $NH_3$ が比較的分解しやすく、 $N$ および $H$ ラジカルが生成しているためであると考えられる。ECRプラズマ装置は、これらの装置よりもイオンの比率が高く、イオンのエネルギーも2～5倍程度あるので灰化速度の向上の程度は一層顕著である。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図

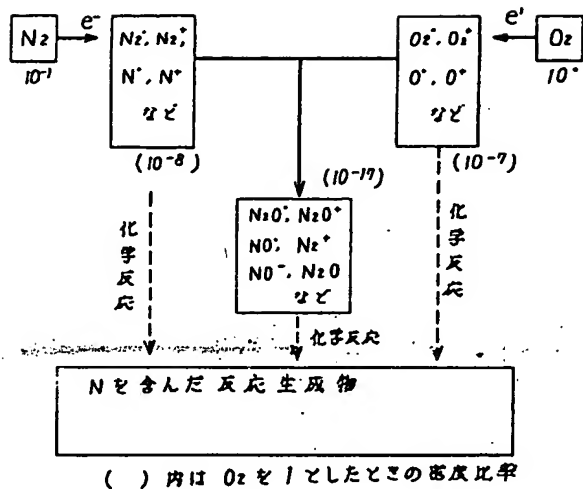


第2図

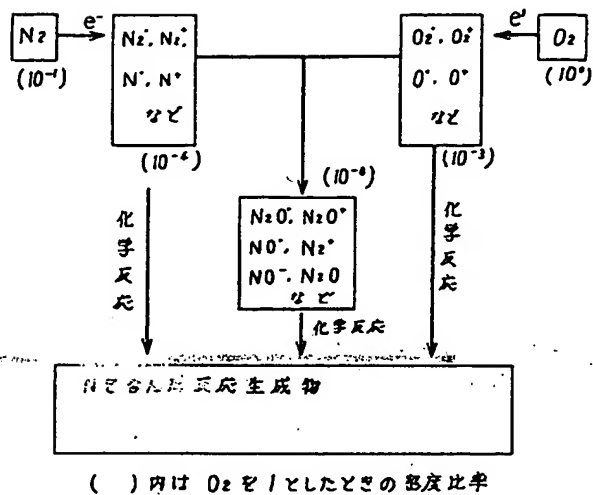


( )内は $O_2$ を1としたときの相対比率

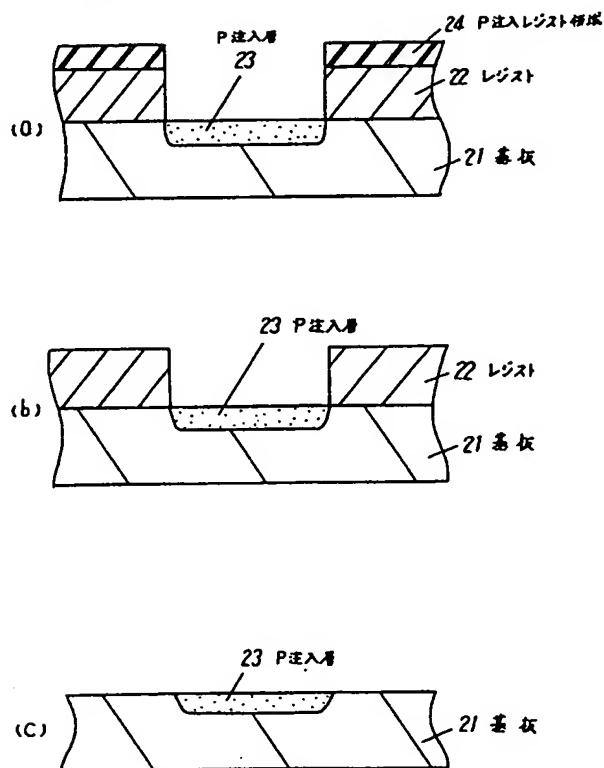
第 3 図



第 4 図



第 5 図



PAT-NO: JP363216346A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63216346 A

TITLE: METHOD FOR ETCHING ORGANIC SUBSTANCE

PUBN-DATE: September 8, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUDO, HITOSHI

TAWARA, AKIHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

N/A

SUMITOMO METAL IND LTD

N/A

APPL-NO: JP62049322

APPL-DATE: March 4, 1987

INT-CL (IPC): H01L021/302

US-CL-CURRENT: 257/E21.256, 438/714, 438/FOR.117

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To ash and etch a resist in all states at high speed and surely by a method wherein a gas to which, in addition to oxygen, one out of nitrogen, ammonia, nitrogen dioxide and water has been added is introduced into an electron cyclotron resonance plasma.

**CONSTITUTION:** A gas to which, in addition to oxygen, at least one out of nitrogen, ammonia, nitrogen dioxide and water has been added is introduced into an electron cyclotron resonance plasma; said gas is decomposed in the plasma and removes an organic substance. For example, an ECR plasma system, as shown in the figure, which is composed of a plasma chamber 2 to generate a plasma 5 by using a microwave 3 and a magnetic coil 4 and of a reaction chamber 1 is used in order to remove a resist 22 including a P-implanted resist region 24 on a semiconductor substrate 21 under the following conditions: 20 CCM of oxygen, 3 CCM of ammonia and a pressure of 0.1 mTorr ~ 2 mTorr.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio